

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月24日

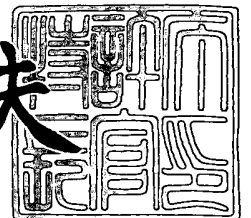
出願番号  
Application Number: 特願2003-081303  
[ST. 10/C]: [JP2003-081303]

出願人  
Applicant(s): 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3012174

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02-422

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/22  
H01L 41/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会  
社ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 富田 秀幸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市西区則武新町三丁目 1 番 3 6 号 株式会  
社ノリタケカンパニーリミテド内

【氏名】 長井 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000004293

【氏名又は名称】 株式会社ノリタケカンパニーリミテド

【代理人】

【識別番号】 110000110

【氏名又は名称】 特許業務法人 快友国際特許事務所

【代表社員】 小玉 秀男

【電話番号】 052-588-3361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 172662

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212734

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電セラミック材用導体ペースト及びその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 圧電セラミック材に導体膜を形成するのに適する導体ペーストであって、

導体形成主成分が白金粉末であり、

平均粒径が 10 ～ 100 nm である希土類酸化物粉末を含む、導体ペースト。

【請求項 2】 質量比で前記白金粉末 100 部に対し、前記希土類酸化物粉末を 0.1 ～ 3 部の割合で含む、請求項 1 に記載の導体ペースト。

【請求項 3】 前記希土類酸化物粉末として酸化イットリウムを含む、請求項 1 又は 2 に記載の導体ペースト。

【請求項 4】 前記希土類酸化物粉末として少なくとも 1 種のセリウム族に属する希土類の酸化物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の導体ペースト。

【請求項 5】 圧電素子の製造方法であって、

導体形成主成分が白金粉末であり、平均粒径が 10 ～ 100 nm の希土類酸化物粉末を含む導体ペーストを圧電セラミックから成る基材に付与する工程と、

前記導体ペーストが付与された基材を焼成する工程と、  
を包含する圧電素子の製造方法。

【請求項 6】 前記基材として、PZT から実質的に構成されているセラミック材を使用する、請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 PZT 雰囲気中で焼成を行う、請求項 6 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）系圧電セラミック材料に導体膜を形成する用途に好適な導体ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 ジルコン酸鉛(PbZrO<sub>3</sub>)とチタン酸鉛(PbTiO<sub>3</sub>)の固溶体から成る PZT（チタン酸ジルコン酸鉛：Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>）に代表される圧電セラミック材は、種々の圧電素子、例えば圧電トランス、アクチュエータ、超音波振動子の

基材として利用されている。これら圧電素子を構築するため、圧電セラミック材（誘電体）に所定パターンの導体膜（配線、電極等）を形成する材料として導体ペーストが使用されている。

#### 【0003】

導体ペーストは、導体を形成する主成分たる金属粉末と必要に応じて添加される種々の添加剤（無機結合剤、ガラスフリット、フィラー等）とを所定の有機媒質（ビヒクル）に分散させることにより調製される導体形成材料である。

かかる導体ペーストは、スクリーン印刷等の一般的な手法により圧電セラミック材（基板）に印刷・塗布される。次いで、当該塗布物（塗膜）を適当な温度で焼成する（焼き付ける）ことにより、当該圧電セラミック材（基板）上に所定パターンの導体膜を形成することができる。

#### 【0004】

近年の電気機器の高度化・複雑化に伴い、圧電素子についても回路の積層化が進行している。積層圧電素子は、典型的には、導体膜（内部電極）が形成された圧電セラミック材から成るシート状基材が何枚（典型的には数十枚～数百枚）も積層されることにより構築されている。

このような積層圧電素子（積層圧電セラミック基板）の導体（特に内部電極）を形成するのに好適な導体ペーストとして、白金（Pt）を導体膜形成の主成分とする導体ペースト（以下「Ptペースト」という。）が挙げられる。白金は融点が高く、セラミックとの反応性も低いことから、比較的高温（例えば1200～1300℃）で焼成される圧電セラミック材に導体を形成する金属材料として好ましい。このため、Ptペーストは、積層圧電アクチュエーターの導体（内部電極）を形成する用途に使用されている。例えば特許文献1及び2には、セラミック基板に導体（電極）を形成するのに好適なPtペーストの従来例が記載されている。

#### 【0005】

積層圧電素子を製造する方法としては、大まかにいって以下の二通りの方法が挙げられる。第一の方法は、Ptペーストのような導体ペーストを用いて予め表面に導体膜（内部電極）を形成した圧電セラミックグリーンシートを未焼成のま

ま順次積層し、その後当該積層体を一度に焼成する方法である。

第二の方法は、圧電セラミック材グリーンシートに導体（内部電極）を形成した後に焼成し、その焼成シート（基板）上に同様の圧電セラミック材グリーンシートを積層して導体（内部電極）を形成し、さらに焼成するというふうに、グリーンシートの積層、内部電極の形成（導体ペースト塗布）及び焼成を繰り返して行く方法である。

#### 【0006】

第二の方法では、積層圧電セラミック基板が最終的に製造されるまでに何回も焼成が繰り返される。また、第一の方法を採用しても、積層体が形成された後にその外面に外部電極を形成する際に再び焼成（高温処理）が行われる。このことから、圧電セラミック積層体の内部電極を形成する材料に求められる性質として、耐熱性に優れ、繰り返し高温（例えば1000～1300℃）に曝されても導体の性状（例えば抵抗値、膜厚、緻密性、基材への付着強度）が変化し難いことが挙げられる。そして、そのような高耐久性の導体を形成し得るように改良されたPtペーストの開発が望まれている。

#### 【0007】

従来、導体の熱収縮等を抑制し、セラミック材（基板）との接着性を向上させた導体形成材料（導体ペースト）が多数紹介されている。例えば、特許文献3には、導体形成のための主成分となる金属粉末の表面に酸化銅を被覆してなる導電性ペースト組成物が記載されている。特許文献4には、特定の酸化物又は複合酸化物が固着した回路形成用焼成型ペースト用の表面装飾銀粉が記載されている。特許文献5には、非晶質酸化ケイ素の表面層で被覆された結晶性Pd粒子で構成される内部電極用ペーストの粉体材料が記載されている。特許文献6には、無機皮膜を有する金属粉の製造方法が記載されている。特許文献7には、導体形成主成分たる銀及びパラジウム粉末に加えて接着力強化のための有機チタン化合物と焼結収縮制御のための添加剤を含む銀／パラジウムペーストが記載されている。特許文献8には、銅系金属粉末を主成分とし、金属酸化剤を含有する銅ペーストが記載されている。

しかし、これら特許文献に開示されている技術は、圧電セラミック材に形成さ

れる白金ベースの導体膜の品質向上を目的としたものではない。

【0008】

【特許文献1】 特開平11-242913号公報

【特許文献2】 特開2001-184942号公報

【特許文献3】 特開2000-106035号公報

【特許文献4】 特開2001-240901号公報

【特許文献5】 特開平11-71601号公報

【特許文献6】 特開平9-129028号公報

【特許文献7】 特開平7-176209号公報

【特許文献8】 特開平7-320535号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、上記課題を解決すべく創出されたものであり、その目的とするところは、耐熱性に優れる高品質の導体をPZT等の圧電セラミック材に形成し得るPtペーストを提供することである。また、他の目的は、そのようなPtペーストを使用してPZTその他の圧電セラミック材に高品質導体膜（典型的には内部電極）を形成する方法、そのような導体膜を有する圧電素子（特に積層タイプの圧電素子）及びその製法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段、作用および効果】 本発明によって提供される導体ペーストは、導体形成主成分が白金粉末であるPtペーストである。このPtペーストは、平均粒径が10～100nmである希土類酸化物粉末を含むことを特徴とする。このPtペーストは、圧電セラミック材に導体膜を形成する用途に好適に用いられる。

従って、本発明は他の側面として、ここで教示されるいずれかのPtペーストを使用することを特徴とする、PZT或いは他の圧電セラミック材（チタン酸バリウム等）に導体膜（圧電セラミック材が積層される場合は典型的には該積層体の内部電極に相当する導体）を形成する方法を提供する。

【0011】

本発明の Pt ペーストには平均粒径 10～100 nm である希土類酸化物粉末が混在する結果、PZT 等の圧電セラミック材に形成される白金ベースの導体膜が緻密となり、耐熱性が向上する。すなわち、本発明の Pt ペーストから形成される導体膜は、繰り返し焼成によっても熱収縮し難くクラックやひび割れの発生を抑止することができる。また、圧電セラミック材への接着性に優れ、ボイド、反り等の発生が抑制される。さらに、繰り返し焼成された場合のように何度も高温に曝されても、導体膜の抵抗値の変化が起こり難い。従って、本発明の導体ペーストは、焼成処理による特性変化が著しい PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）を主体とする圧電セラミック材に導体膜を形成する Pt ペーストとして好適である。本発明の Pt ペーストを用いると、電気的信頼性及び耐熱性の高い導体膜（内部電極）が形成された圧電セラミック基板及び該基板を主構成要素とする電子部品を製造することができる。

#### 【0012】

本発明の Pt ペーストとして好ましいものは、質量比で上記白金粉末 100 部に対し、上記希土類酸化物粉末を 0.1～3 部の割合で含むことを特徴とする。この質量比で希土類酸化物粉末と白金粉末とが混在することによって、特に優れた耐熱性を有する導体膜を形成することができる。

#### 【0013】

また、本発明の Pt ペーストとして好ましい他のものは、希土類酸化物粉末として酸化イットリウムを含むことを特徴とする。あるいは、少なくとも 1 種のセリウム族に属する希土類の酸化物（典型的には酸化セリウム）を含むことを特徴とする。これら酸化物を使用することによって、白金ベース導体膜の耐熱性を特に向上させることができる。

#### 【0014】

また、本発明によると、本明細書において開示された Pt ペーストのいずれかを用いることを特徴とする圧電素子（圧電セラミック基材を主構成要素とする電子部品をいう。以下同じ。）の製造方法を提供する。すなわち、本方法は、導体形成主成分が白金粉末であり、平均粒径が 10～100 nm の希土類酸化物粉末を含む導体ペーストを圧電セラミックから成る基材に付与する工程と、上記導体



ペーストが付与された基材（基板）を焼成する工程とを包含する。

この方法によると、耐熱性の高い導体膜を備えた信頼性の高い圧電素子（トランス、アクチュエータ等）を製造することができる。好ましくは、多数の圧電セラミック基材（グリーンシート）にそれぞれ内部電極を形成しつつ順次積層し、必要に応じて焼成工程を繰り返すことによって積層タイプの圧電素子を製造することができる。

#### 【0015】

好ましくは、上記基材として、P Z T から実質的に構成されているセラミック材を使用する。これにより、耐熱性に優れる信頼性の高い P Z T 系圧電素子を好適に製造することができる。

また、この場合において、P Z T 雰囲気中で焼成を行うことを特徴とする方法が提供される。ここで P Z T 雰囲気とは、P b O、Z r O<sub>2</sub> 及び T i O<sub>2</sub> 蒸気、或いは、P b 過剰の P b Z r O<sub>3</sub> 蒸気を含み、酸素含有率の低い雰囲気をいう。

P Z T 雰囲気下では、P Z T 系圧電セラミック基材（基板）が高密度に焼結し得る。本発明の P t ペーストを使用すると、かかる高密度の焼結基材上に耐熱性及び密着性に優れる導体膜を形成することができる。

本発明の P t ペーストによれば、耐熱性に優れ、繰り返し焼成による特性変化を低減させることができる。本発明の P t ペーストを用いると、電気的信頼性及び耐久性の高い導体層（導体膜）が形成された P Z T 等から成る圧電セラミック基板及び該基板を含む圧電素子を製造することができる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、本明細書において特に言及している内容以外の技術的事項であって本発明の実施に必要な事項は、従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書及び図面によって開示されている技術内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

#### 【0017】

本発明の P t ペーストは、所定の粒径範囲の希土類酸化物を含有することで特徴付けられる P t ペーストあり、上記目的を達成し得る限りにおいて他の副成分

の内容や組成に特に制限はない。

本発明に係る Pt ペーストは、主成分として貴金属粉末の白金を含有する。白金の粒径は、特に限定するものではないが、緻密な導体膜（焼成膜）を形成するという観点からは平均粒径（例えば走査型電子顕微鏡（SEM）による実体観察に基づく）が  $2.0\ \mu\text{m}$  以下（好ましくは  $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ ）の白金微粒子が好ましい。また、そのような微小な平均粒径を有し且つ粒径  $10\ \mu\text{m}$  以上（特に好ましくは粒径  $5\ \mu\text{m}$  以上）の粒子を実質的に含まないような比較的狭い粒度分布の白金微粒子が特に好ましい。特に、平均粒径が 2 種以上の白金粒子、例えば、平均粒径が  $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ （好ましくは  $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ ）の白金粒子と、平均粒径が  $0.6\sim 1.0\ \mu\text{m}$ （好ましくは  $0.7\sim 0.9\ \mu\text{m}$ ）の白金粒子との 2 種を併用すると、より緻密な導体膜（焼成膜）を形成することができる。

#### 【0018】

なお、白金粉末自体は、従来公知の製造方法によって製造されたものでよく、特別な製造手段を要求するものではない。例えば、周知の還元析出法、気相反応法、ガス還元法等によって製造された白金微粒子を使用することができる。また、所望する粒径及び純度の市販品を用いてもよい。また、白金以外の金属成分（例えばパラジウムのような貴金属或いはニッケルのような卑金属）を若干量含むものであってもよい。

また、導体ペーストにおける白金を主体とする導体成分（後述する希土類酸化物を含む。）の含有率は、特に限定するものではないが、ペースト全体の  $50\sim 90$  質量%、さらに  $70\sim 90$  質量%、特に  $75\sim 85$  質量%となるのが好ましい。白金を主体とする導体成分の含有率がペースト全体の  $90$  質量%を超えると、ペーストのセラミック材に対するぬれ性が低下する傾向にあり、一方、 $50$  質量%未満であると、導電性が劣る傾向にある。

#### 【0019】

ここで教示される Pt ペーストは、平均粒径が  $10\sim 100\ \text{nm}$  の希土類酸化物が含有されている。かかる希土類酸化物としては、例えば、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネ

オジウム、酸化プロメチウム、酸化サマリウム、酸化ユーロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム及び酸化ルテチウムが挙げられる。

このうち、酸化セリウム等のセリウム属（軽希土類）の酸化物が好ましい。また、酸化イットリウムも耐熱性向上効果が高く、好ましい。添加する酸化物は1種類でよいが、2種類以上を混在させてもよい。

#### 【0020】

上記希土類酸化物粉末の平均粒径は、10～100 nm、好ましくは20～80 nm、より好ましくは30～70 nmである。希土類酸化物の平均粒径がこの所定範囲にあることにより、Ptペースト（固形成分）の圧電セラミック材に対するぬれ性が極めて良好となる。希土類酸化物粉末の平均粒径が10 nm未満であると、ぬれ性の顕著な向上が期待できない。一方、希土類酸化物の粒径が100 nmを超えると、得られる導体膜の導電性が低下し、好ましくない。

#### 【0021】

希土類酸化物粉末としては、上記所定の粒径範囲を有する市販品を用いてもよく、或いは、従来公知のいずれの手段を用いて製造したものであってもよい。

希土類酸化物の配合量（質量比）は、白金成分（金属粉末）の合計100部に対して、0.1～3部、さらに0.3～2部、特に0.5～1部であることが好ましい。

特に限定するものではないが、希土類酸化物の含有率は、ペースト全体の0.05～3質量%程度が適当であり、さらに0.1～2.0質量%程度が好ましく、特に0.2～1.0質量%程度が特に好ましい。この含有率が0.05質量%未満であると、ぬれ性の向上があまり認められず好ましくない。一方、3.0質量%を越えると、得られる導体膜の導電性が低下する傾向にあるため好ましくない。

#### 【0022】

次に、本発明のPtペーストに含ませ得る副成分として好適なものについて説明する。

本発明のPtペーストの副成分として、上記金属粉末及び希土類酸化物粉末を

分散させておく有機媒質（ビヒクル）が挙げられる。本発明の実施にあたっては、かかる有機ビヒクルは金属粉末を分散させておけるものであればよく、従来の導体ペースト（金属成分は白金に限られない。）に用いられているものを特に制限なく使用することができる。例えば、エチルセルロース等のセルロース系高分子、エチレングリコール及びジエチレングリコール誘導体、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、ブチルカルビトール、ターピネオール等の高沸点有機溶媒又はこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。エチルセルロース、ターピオネール、又はエチルセルロースとターピオネールとの混合液（好ましくは体積比1：1）が好適例として挙げられる。有機ビヒクルの含有率は、ペースト全体のほぼ10～50質量%となる量が適当であり、10～30質量%程度、特に15～25質量%となる量が好ましい。

#### 【0023】

また、本発明のPtペーストには、本来の耐熱性、導電性等を著しく損なわない限りにおいて、上記希土類酸化物粉末のほかに、種々の無機添加剤を副成分として含ませることが可能である。例えば、かかる無機添加剤としては、他の無機酸化物、ガラス粉末、その他種々のフィラー等が挙げられる。

すなわち、他の無機酸化物やガラス粉末は、PZT等の圧電セラミックから成る基材（基板）上に付着したペースト成分を安定的に焼付け・固着させること（即ち接着強度の向上）に寄与する無機成分（無機結合材）となり得る。また、使用する他の無機酸化物やガラス粉末としては、その比表面積が概ね $0.5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましく、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下（特に $1 \mu\text{m}$ 程度又はそれ以下）のものが良好な導電性を損なわないため特に好適である。

#### 【0024】

無機添加剤として上記の他の無機酸化物やガラス粉末を加える場合には、その含有率がペースト全体のほぼ $0.5 \sim 10$ 質量%となる量が適当であり、かかる低率の添加量によると、本発明のPtペーストの良好な導電率を実質的に損なうことなく、本発明のPtペーストから得られる焼成物（導体膜）の圧電セラミック基材（基板）に対する接着強度の向上を実現することができる。

なお、各成分の含有率・配合比等に係る上記数値範囲は厳密に解釈すべきでな

く、本発明の目的を達成し得る限りかかる範囲からの若干の逸脱を許容するものである。

#### 【0025】

また、本発明の P t ペーストには、当該ペースト本来の導電性や耐熱性を損なわない限りにおいて種々の有機添加剤を副成分として含ませることができる。例えば、各種の有機バインダー、セラミック基材との密着性向上を目的としたシリコン系、アルミニウム系等の各種カップリング剤等が挙げられる。

有機バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、セルロース系高分子、ポリビニルアルコール等をベースとするものが挙げられる。本発明の P t ペーストに良好な粘性及び塗膜形成能を付与し得るものが好適である。また、本発明の P t ペーストに光硬化性（感光性）を付与したい場合には、種々の光重合性化合物及び光重合開始剤を適宜添加してもよい。

#### 【0026】

なお、上記の他にも本発明の P t ペーストには、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、分散剤、重合禁止剤等を適宜添加することができる。これら添加剤は、従来の導体ペーストの調製に用いられ得るものであればよく、詳細な説明は省略する。

#### 【0027】

なお、上述のとおり、本発明の P t ペーストは、耐熱性に優れるため、焼成による性状変化が比較的大きい P Z T から成るセラミック材に導体膜を形成する用途に好適に使用することができる。特に、焼結が進み易く、焼成による性状変化が著しい P Z T 雰囲気において焼成処理される使用に好適である。P Z T 雰囲気は、例えば、P b O、Z r O<sub>2</sub>及びT i O<sub>2</sub>蒸気、或いはP b 過剰のP b Z r O<sub>3</sub>蒸気を含む高圧高温雰囲気であり得る。例えば、これら蒸気を含む圧力条件が80～200kg/cm<sup>2</sup>（約8～20MPa）、好ましくは100～140kg/cm<sup>2</sup>（約10～14MPa）、例えば110～130kg/cm<sup>2</sup>（約11～13MPa）で、温度条件が800～1500℃（好ましくは1000～1300℃、例えば1100～1300℃）の雰囲気焼成を行うとよい。

焼成時間は特に制限されないが、焼結に十分な時間であって、例えば1～10時間、好ましくは3～7時間、特に5～6時間程度である。

#### 【0028】

本発明のPtペーストは従来の導体ペーストと同様、典型的には白金粉末、所定の粒径範囲の希土類酸化物、及び有機媒質（ビヒクル）を混和することによって調製することができる。このとき、必要に応じて上述したような添加剤を添加し、混合するとよい。例えば、三本ロールミルその他の混練器を用いて、白金粉末、希土類酸化物粉末、及び所望する各種添加剤をビヒクルとともに所定の配合比で混合し、相互に練り合わせることによって、目的のPtペーストを得ることができる。

#### 【0029】

本発明のPtペーストは、PZT、チタン酸バリウム等の圧電セラミック（誘電体）から成るグリーンシート上に内部電極等の導体膜を形成するのに従来用いられてきた導体ペーストと同様に取り扱うことができ、従来公知の方法を特に制限なく採用することができる。典型的には、スクリーン印刷法やディスペンサー塗布法等によって、所望する配線パターンや厚みでPtペーストを圧電セラミック基材に付与する。次いで、好ましくは乾燥後、加熱器（焼成炉）中で適当な加熱条件、典型的には概ね800～1500℃、特に1200～1400℃で所定時間加熱することによって、固形成分を焼成（焼き付け）・硬化させ、導体膜を形成する。

#### 【0030】

図1に示すような積層タイプの圧電素子20を製造する場合には、典型的には以下のような手順で製造することができる。

すなわち、複数のPZT等から成る圧電セラミック基材（グリーンシート）21a, 21b, 21cに本発明のPtペーストを塗布することによって、内部配線パターンとなる導体膜（内部電極）25を形成する。そして、導体膜が形成された複数のグリーンシート21a, 21b, 21cを積層・圧着する。なお、図示するように必要に応じて積層体21の表面に適当な導体ペーストを用いて表面導体膜（表面電極）23を形成してもよい。

次いで、かかる積層体 21 を、白金の融点を越えない上述した好適な温度域で焼成する。焼成は、通常の大気雰囲気中で行ってもよく、或いは上述したような雰囲気焼成を行ってもよい。そして、焼成後、適当な導体ペーストを積層体 21 の側面（端面）に塗布して外部導体膜（外部電極）24 を形成し、所定の温度域まで加熱して当該外部導体膜（外部電極）24 を焼き付ける。

この一連の処理によって、目的とする積層型の圧電素子 20 を製造することができる。なお、上記の説明は、予めグリーンシート 21a, 21b, 21c を導体膜（内部電極）25 を形成しつつ順次積層していき、最後にまとめて同時焼成した例であるが、これに限られず、グリーンシートを積層する毎に Pt ペーストの塗布及び焼成を繰り返していく方法（繰り返し焼成法）を行ってもよい（上述の第二の方法）。なお、かかる積層セラミック基板の製造プロセス自体は、特に本発明を特徴付けるものではないため、これ以上の詳細な説明は省略する。

#### 【0031】

【実施例】 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

#### 【0032】

##### <実施例 1：Pt ペーストの調製（1）>

本実施例では、白金粉末として平均粒径  $0.2 \mu\text{m}$  の白金粉末と、平均粒径  $0.8 \mu\text{m}$  の白金粉末とを用いた。これら粒径分布の異なる 2 種類の白金粉末を質量比で 1：1 となるように秤量し、十分に混合した。

希土類酸化物粉末として、酸化セリウム粉末を用いた。その平均粒径は、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定で概ね  $60 \text{ nm}$  であった。ビヒクルとしては、エチルセルロースと  $\alpha$  ターピネオール（テルピネオール）との体積比 1：1 の混合液を用いた。

これら白金粉末、酸化セリウム粉末、及びビヒクルの合計（100 質量%）に対して白金粉末 80 質量%、酸化セリウム 0.8 質量%（即ち白金粉末 100 部に対して 1 部の割合）及びビヒクル 19.2 質量%となるようにこれら原料を三本ロールミルを用いて混練した。これにより、実施例 1 に係る Pt ペーストを調製した。

## 【0033】

## ＜比較例 1：酸化セリウムの粒径が異なる Pt ペーストの調製＞

希土類酸化物として、酸化セリウムを用いた。その平均粒径は、SEM による測定で概ね  $0.4\ \mu\text{m}$  ( $400\ \text{nm}$ ) であった。この酸化セリウム粉末と、実施例 1 と同様の白金粉末及びビヒクルを用いて、実施例 1 と同様の処理を行い、比較例 1 に係る Pt ペーストを調製した。すなわち、実施例 1 に係る Pt ペーストと比較例 1 に係る Pt ペーストとは、使用した酸化セリウム粉末の粒径分布のみが異なる。

## 【0034】

## ＜導体膜の形成＞

次に、実施例 1 に係る Pt ペースト及び比較例 1 に係る Pt ペーストを用いて、PZT 圧電セラミック基板（厚み：約  $0.5\ \text{mm}$ ）の表面に導体膜を形成した。すなわち、一般的なスクリーン印刷法に基づいて PZT 圧電セラミック基板の表面に、実施例 1 及び比較例 1 の導体ペーストをそれぞれ塗布し、約  $4\ \mu\text{m}$  の膜厚の塗膜を形成した。

続いて、遠赤外線乾燥機を用いて  $100^\circ\text{C}$  で 15 分間の乾燥処理を施した。この乾燥処理により、上記塗膜からビヒクルが揮発し、セラミック基板上には未焼成の導体成分から成る導体膜が形成された。

次に、この導体膜を PZT 圧電セラミック基板ごと焼成した。すなわち、電気炉中において  $1300^\circ\text{C}$  で 2 時間の焼成処理を行った。この焼成処理によって、約  $2\ \mu\text{m}$  の膜厚の導体膜を PZT 圧電セラミック基板上に焼き付けた。以下、単に導体膜というときは当該焼成後のものを指す。

## 【0035】

## ＜導体膜の評価＞

上記得られた各導体膜の特性評価として、抵抗値及び膜質変化を以下のように試験・測定した。すなわち、抵抗値は、株式会社アドバンテスト製のデジタルマルチメーターにより測定した。一方、膜質変化の指標として表面粗さ  $R_a$  を採用し、株式会社東京精密製の表面粗さ計「サーフコム（登録商標）」により測定した。



得られた各導体膜を上記焼成処理と同じ条件により7回繰り返し熱処理し、その間の特性値、即ち抵抗値と表面粗さ  $R_a$  を上記と同様に測定し、その変化について調べた。その抵抗値については、初めに焼成して得られた導体膜の抵抗値から、繰り返し熱処理することによる抵抗値の変化率を計算し、当該抵抗値の変化の推移をグラフに示した(図2)。グラフ中の菱形のプロットが実施例1のPtペーストから得られた導体膜についての結果であり、グラフ中の正方形のプロットが比較例1のPtペーストから得られた導体膜についての結果である。

一方、表面粗さ  $R_a$  の変化を表1に示す。

【0036】

【表1】

表面粗さ  $R_a$  の変化

焼成回数	初めの焼成	繰り返し熱処理1回目	繰り返し熱処理2回目
実施例1	0.16 $\mu\text{m}$	0.16 $\mu\text{m}$	0.16 $\mu\text{m}$
比較例1	0.16 $\mu\text{m}$	0.20 $\mu\text{m}$	0.22 $\mu\text{m}$

【0037】

図2のグラフから明らかなように、比較例1のPtペーストから得られた導体膜は、3回目の繰り返し熱処理により導体膜の抵抗値が上昇し、その変化率はほぼ4%となった。さらに4回以上熱処理を繰り返すと、抵抗値はさらに上昇し、その抵抗率は6~8%に上る。これに対して実施例1に係るPtペーストから得られた導体膜では、7回繰り返し熱処理を行っても抵抗値変化率は1~3%程度であり、抵抗値変化が極めて小さいことが認められた。

【0038】

また、表1の結果から明らかなように、比較例1のPtペーストから得られた導体膜の表面粗さ  $R_a$  は、繰り返し熱処理前の基準値0.16  $\mu\text{m}$  から1回目の繰り返し熱処理によって0.20  $\mu\text{m}$ 、2回目の繰り返し熱処理によって0.22  $\mu\text{m}$  と次第に増大し、肉眼若しくは実体顕微鏡による観察で発泡や基材との剥離が認められた。これに対して、実施例1に係るPtペーストから得られた導体膜は2回の繰り返し熱処理によっても、その表面粗さ  $R_a$  に変化は認められな

った。

# 【0039】

## <実施例 2～7：Pt ペーストの調製>

表 2 に示すように、種々の希土類酸化物を所定の添加量で用いて種々の Pt ペーストを実施例 1 と同様に作製した。なお、全ての実施例において、白金成分の含有量はペースト全体の 80 質量%とし、希土類酸化物含有量の増減に合わせてビヒクル配合量を適宜増減させ、これら 3 成分でペースト合計の 100 質量%とした。表 2 に示すように、実施例 2、実施例 5 及び実施例 6 では、実施例 1 と同じ酸化セリウムを用いた。実施例 3 では酸化ネオジムを用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 70 nm であった。実施例 4 及び実施例 7 では酸化イットリウムを用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 50 nm であった。各実施例に用いた希土類酸化物のペースト全体に対する添加量（質量%）及び白金 100 部に対する添加量（配合比）を表 2 に示す。

# 【0040】

【表 2】

	酸化物種類	ペースト添加量	白金100部に対する添加量	初めの焼成温度	繰り返し熱処理温度	熱処理雰囲気
対照	なし	—	—	1350℃	1350℃	大気
実施例 2	CeO <sub>2</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	大気
実施例 3	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	大気
実施例 4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	大気
実施例 5	CeO <sub>2</sub>	0.4%	0.5部	1300℃	1300℃	大気
実施例 6	CeO <sub>2</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	P Z T
実施例 7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	P Z T
比較例 2	ZrO <sub>2</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	大気
比較例 3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	大気
比較例 4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3%	0.4部	1300℃	1300℃	大気
比較例 5	CuO	0.3%	0.4部	1300℃	1300℃	大気
比較例 6	ZrO <sub>2</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	P Z T
比較例 7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	1 部	1350℃	1350℃	P Z T

# 【0041】

## <比較例 2～7：3A 族以外の酸化物添加 Pt ペーストの調製>

比較例 2～7 として、表 2 に示すように、希土類酸化物以外のいくつかの酸化

物を所定の添加量で用いて種々の Pt ペーストを実施例 1 と同様に作製した。なお、全ての比較例において、白金成分の含有量はペースト全体の 80 質量%とし、酸化物含有量の増減に合わせてビヒクル配合量を適宜増減させ、これら 3 成分でペースト合計の 100 質量%とした。表 2 に示すように、比較例 2 及び比較例 6 では酸化ジルコニウムを用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 100 nm であった。比較例 3 及び比較例 7 では酸化アルミニウムを用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 60 nm であった。比較例 4 では酸化ビスマスを用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 70 nm であった。比較例 5 では酸化銅を用いた。その平均粒径は SEM の測定結果で約 60 nm であった。なお、対照として、いずれの酸化物も含まない Pt ペースト（白金 80 質量%、ビヒクル 20 質量%）を実施例 1 と同様に製造した。

#### 【0042】

##### < 導体膜の形成 >

そして、実施例 1 及び比較例 1 の Pt ペーストと同様、PZT 圧電セラミック基板の表面に約 2  $\mu$ m の膜厚の導体膜を形成した。なお、焼成及び繰り返し熱処理を行う際の温度と雰囲気については、表 2 に示すように使用する Pt ペーストに応じて異なる。表に示すように、実施例 6 及び 7 並びに比較例 6 及び 7 については、熱処理雰囲気として PZT 雰囲気を採用した。ここで用いた PZT 雰囲気とは、簡易的に以下の組成・条件の雰囲気をいう。すなわち、気密性の高い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製容器（約 200 cm<sup>3</sup>）中に約 20 g の PZT 粉末を入れ、試料と同時に熱処理した。

#### 【0043】

##### < 導体膜の評価 >

次いで、実施例 1 と同様、焼成後及び繰り返し熱処理 1 ～ 3 回目後の各導体膜について表面粗さ Ra をそれぞれ測定した。また、導体膜に発泡が発生したか否かを目視にて観察した。さらに、実施例 2 ～ 5 及び比較例 2 ～ 5 については、基板付着強度を測定した。すなわち、セラミック基板に対する付着強度 (kg/2mm<sup>2</sup>) を以下の引っ張り強度試験に基づいて測定した。

すなわち、セラミック基板上に形成された 2 mm × 2 mm の矩形状導体膜にリ

ード線（スズめっき銅線）を半田付けした。その後、そのリード線を基板の面方向とは垂直方向に所定の力で引っ張り、その接合面が破壊（分断）された時の負荷（k g）を付着強度（kg/2mm<sup>2</sup>）とした。

これらの結果を表 3 に示す。なお、表 3 中、発泡が認められないものを○、僅かに発生したものを△、発泡が顕著に見られたものを×で示す。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

	評価した特性	初めの 焼成	繰り返し熱処理		
			1 回目	2 回目	3 回目
対照	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.20	0.20	0.22
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	1.8	1.0	—	0.5
	発泡	○	△	×	×
実施例 2	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.16	0.16
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.5	2.4	—	2.5
	発泡	○	○	○	○
実施例 3	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.16	0.16
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.2	2.2	—	2.1
	発泡	○	○	○	○
実施例 4	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.16	0.16
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.2	2.1	—	2.2
	発泡	○	○	○	○
実施例 5	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.16	0.16
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.4	—	—	2.3
	発泡	○	○	○	○
実施例 6	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.16	0.16
	発泡	○	○	○	○
実施例 7	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.18	0.18
	発泡	○	○	○	○
比較例 2	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.18	0.18	0.20
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.5	2.0	—	1.1
	発泡	○	△	△	×
比較例 3	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.16	0.18	0.22
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.3	2.0	—	0.9
	発泡	○	△	×	×
比較例 4	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.18	0.22	0.24	0.24
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.4	—	—	0.5
	発泡	○	×	×	×
比較例 5	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.18	0.20	0.24	0.24
	基板付着強度 ( $\text{kg}/2\text{mm}^2$ )	2.8	—	—	0.5
	発泡	○	×	×	×
比較例 6	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.22	0.28	0.32
	発泡	○	×	×	×
比較例 7	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	0.16	0.24	0.32	0.32
	発泡	○	×	×	×

## 【0045】

表 3 から明らかなように、対照となる Pt ペースト及び比較例 2～5 の Pt ペーストから形成された導体膜では、いずれも表面粗さ Ra が熱処理において著しく増大した。また、基板付着強度も熱処理を繰り返すことにより基準値の 50～20% 以下に激減した。さらに、かなりの発泡も認められた。

これに対して、実施例 2～6 の P t ペーストから形成された導体膜では、表面粗さ R a は全く変化しなかった。さらに基板付着強度も殆ど変化せず、目立った発泡も認められなかった。

また焼結による特性変化が著しい P Z T 雰囲気下における熱処理条件下において、比較例 6 及び 7 の P t ペーストから形成された導体膜では、いずれも表面粗さ R a が繰り返し熱処理 1 回目で既に著しく増加し、繰り返し熱処理 3 回目ではほぼ倍の表面粗さ R a となった。さらに、繰り返し熱処理 1 回目で既にかなりの発泡が認められた。これに対して、本実施例 6 及び 7 の P t ペーストから形成された導体膜によれば、表面粗さ R a は繰り返し熱処理 3 回目においてもほぼ変化しなかった。また、発泡も認められなかった。

#### 【0046】

以上の実施例において、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

また、本明細書または図面に説明した技術要素は、単独であるいは各種の組み合わせによって技術的有用性を発揮するものであり、出願時の請求項記載の組み合わせに限定されるものではない。また、本明細書または図面に例示した技術は複数目的を同時に達成するものであり、そのうちの一つの目的を達成すること自体で技術的有用性を持つものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 積層タイプ圧電素子の典型的な形状を模式的に示す断面図である。

【図 2】 実施例及び比較例に係る導体膜の繰り返し熱処理による抵抗値の変化を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

20 積層圧電素子

21 積層体

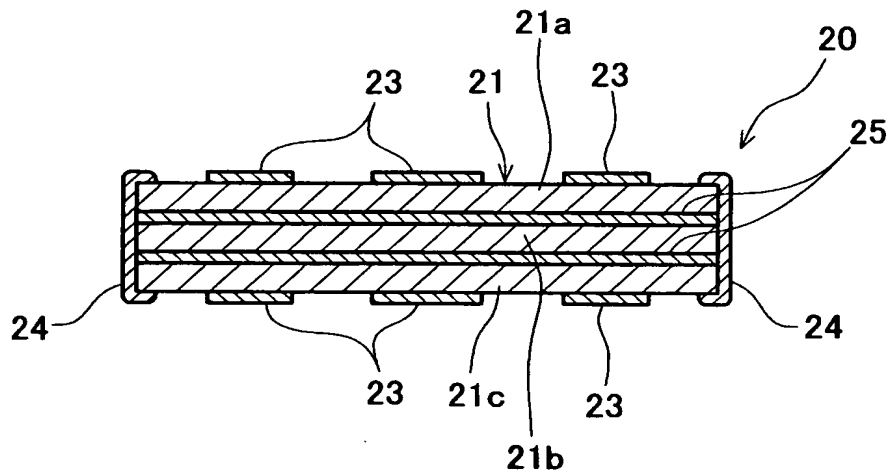
21a, 21b, 21c 圧電セラミック基材

24 外部電極

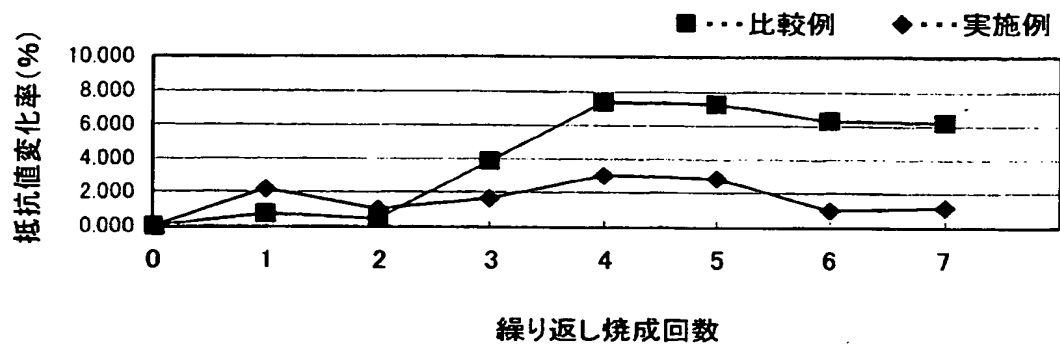
25 内部電極

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 圧電セラミック材に耐熱性に優れる導体膜を形成するための導体ペーストを提供すること。

【解決手段】 本発明の導体ペーストは、導体形成主成分が白金粉末であり、平均粒径が10～100nmである希土類酸化物粉末を含むことを特徴とする。好ましくは、質量比で白金粉末100部に対し、希土類酸化物粉末を0.1～3部の割合で含む。好ましい希土類酸化物粉末として、酸化イットリウムあるいはセリウム族に属する希土類の酸化物が挙げられる。

【選択図】 図2



特願 2 0 0 3 - 0 8 1 3 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 9 3 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市西区則武新町 3 丁目 1 番 3 6 号

氏 名

株式会社ノリタケカンパニーリミテド